

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035675

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl. C08G 67/00
C08F 8/00
C08G 18/83
C08G 63/91
C08G 64/42
C08G 65/48
C08G 69/48
C08G 77/38

(21)Application number : 09-209847 (71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.07.1997 (72)Inventor : MUKAI TAKAO
SATAKE SOICHI

(54) REVERSIBLY THERMALLY CLEAVABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermally cleavable resin having a crosslinked structure and high physical properties at the ordinary temperature but capable of being thermally cleaved to produce a resin low in melting viscosity and excellent in moldability by subjecting an alkenyl ether group-containing compound and a carboxyl group-containing compound to an addition reaction in the presence of a specific catalyst.

SOLUTION: This reversibly thermally cleavable resin composition is obtained by subjecting (A) a compound containing (m) alkenyl ether groups and (B) a compound containing (n) carboxyl groups to an addition reaction in the presence of a catalyst comprising a phenolic compound (preferably nitrophenol, etc.), or a hydroxyamine (preferably ethanolamine, etc.), [(m), (n) are each ≥ 2 , wherein at least one of (m), (n) is 3 or larger]. The component A includes triethylene glycol dipropenyl ether and a copolymer of a propenyl ether-containing acrylic monomer with styrene monomer. The component B includes dodecanedicarboxylic acid and acrylic acid copolymers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35675

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 67/00

C 0 8 G 67/00

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 8/00

C 0 8 G 18/83

C 0 8 G 18/83

63/91

63/91

64/42

64/42

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-209847

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月18日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 向井 孝夫

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 佐竹 宗一

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 可逆的熱開裂性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 常温では架橋構造を持つため高物性であるにもかかわらず、加熱により低溶融粘度になり成形性に優れた熱開裂性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 分子内にm個のアルケニルエーテル基を含有する化合物(A)と、分子内にn個のカルボキシル基を含有する化合物(B)を、フェノール系化合物(C1)またはヒドロキシアミン(C2)の触媒存在下で、付加反応させて得られることを特徴とする熱開裂性樹脂。

【特許請求の範囲】

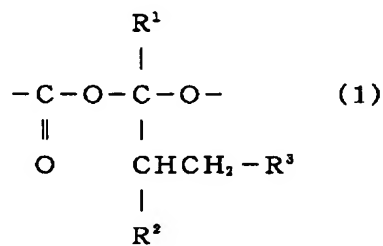
【請求項 1】 分子内に m 個のアルケニルエーテル基を含有する化合物 (A) と、分子内に n 個のカルボキシル基を含有する化合物 (B) を、フェノール系化合物 (C 1) もしくはヒドロキシアミン (C 2) からなる触媒の存在下で、付加反応させて得られることを特徴とする熱開裂性樹脂 (ただし、 m および n は 2 以上の整数で、 m および n の少なくとも 1 つは 3 以上の整数である。)

【請求項 2】 該化合物 (A) が、その分子鎖中に炭化水素基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基、シロキシ基および窒素原子もしくは酸素原子を含む複素環構造の基からなる群から選ばれる 1 種以上の有機基 (a) を含有する請求項 1 記載の熱開裂性樹脂。

【請求項 3】 該化合物 (B) が、その分子鎖中に炭化水素基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基、シロキシ基および窒素原子もしくは酸素原子を含む複素環構造の基からなる群から選ばれる 1 種以上の有機基 (b) を含有する請求項 1 または 2 記載の熱開裂性樹脂。

【請求項 4】 該アルケニルエーテル基がプロペニルエーテル基またはビニルエーテル基である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の熱開裂性樹脂。

【請求項 5】 分子鎖中に下記一般式 (1) で表される 2 価の化学結合を有する樹脂 (D) およびフェノール系化合物 (C 1) もしくはヒドロキシアミン系化合物 (C 2) の触媒からなることを特徴とする熱開裂性樹脂組成物。



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基； R^2 、 R^3 は水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す)

【請求項 6】 該樹脂 (D) がポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂およびポリウレタン系樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上の樹脂である請求項 5 記載の熱開裂性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は可逆的熱開裂性樹脂に関する。さらに詳しくは、常温では架橋構造を持つため高物性であるにもかかわらず、加熱により架橋構造の

化学結合が開裂するため、低溶融粘度になり成形性に優れた熱開裂性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンなどの従来の熱可塑性樹脂は架橋構造を持たないために、物性面で不十分なことが多い。これらの熱可塑性樹脂に架橋構造を導入すると、物性は向上するが、熱変形温度が上昇するため熱成形が困難となる。架橋構造を持つ熱可塑性樹脂としては従来アイオノマー樹脂が知られているが、これは熱成形温度が高く、現在のところ、架橋構造を持った熱可塑性樹脂として満足のいくものはない。

【0003】

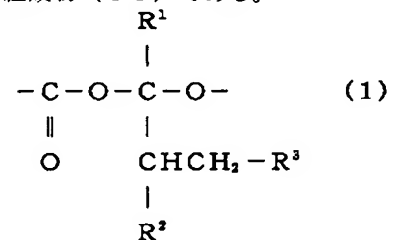
【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、架橋構造を持ち高物性でありながら、加熱することにより架橋構造の特定の化学結合が開裂して溶融粘度が低い成形性の優れた熱可塑性樹脂を提供することにある。

【0004】

【課題を解決しようとする手段】 本発明者らは付加反応と開裂反応を可逆的に起こす化学結合およびこれに適した触媒について鋭意検討した結果、高物性でありながら成形性の良い樹脂として、架橋構造を持った熱可塑性樹脂と付加反応と開裂反応を可逆的にコントロールできる特定の触媒を見だし、本発明に到達した。

【0005】 すなわち第 1 の発明は、分子内に m 個のアルケニルエーテル基を含有する化合物 (A) と、分子内に n 個のカルボキシル基を含有する化合物 (B) を、フェノール系化合物 (C 1) もしくはヒドロキシアミン系化合物 (C 2) の触媒存在下で、付加反応させて得られる熱開裂性樹脂 (I) (ただし、 m および n は 2 以上の整数で、少なくとも m もしくは n のいずれかは 3 以上の整数である) である。

【0006】 また、第 2 の発明は、分子鎖中に下記一般式 (1) で表される 2 価の化学結合を有する樹脂 (D) およびフェノール系化合物 (C 1) またはヒドロキシアミン系化合物 (C 2) の触媒からなることを特徴とする熱開裂性樹脂組成物 (II) である。



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基； R^2 、 R^3 は水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す)

【0007】

【発明実施の形態】 本発明のうち第 1 の発明におけるアルケニルエーテル基を含有する化合物 (A) は低分子化

3

合物でも良いし、高分子化合物またはプレポリマーでもよい。また、アルケニルエーテル基は、化合物の末端、分子鎖中、分子の側鎖中のいずれにあってもよい。本発明のアルケニルエーテル基は、炭素数が通常 2~6 のアルケニルエーテル基であり、具体的にはプロペニルエーテル基、ビニルエーテル基、イソプロペニルエーテル基などが挙げられ、好ましいものはプロペニルエーテル基、ビニルエーテル基である。さらに、化合物 (A) は、その分子鎖中に炭化水素基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基、シロキシ基、窒素原子または酸素原子を含む複素環構造の基などの有機基 (a) を含んでもよい。

【0008】化合物 (A) の具体例として、低分子化合物の場合は、例えばトリエチレングリコールジプロペニルエーテル、エチレングリコールジプロペニルエーテルなどのプロペニルエーテル基含有化合物；トリエチレングリコールジビニルエーテルなどのビニルエーテル基含有化合物などが挙げられる。高分子化合物の場合は、例えば、プロペニルエーテル基を含むアクリル系モノマーとスチレンモノマーとの共重合体；ビニルエーテル基を含むモノマーとアクリル系モノマーとのアクリル系共重合体などが挙げられる。

【0009】さらに、本発明のうち第 1 の発明におけるカルボキシル基を含有する化合物 (A) は低分子化合物でも良いし、高分子化合物またはプレポリマーでもよい。また、カルボキシル基は、化合物の末端、分子鎖中、分子の側鎖中のいずれにあってもよい。さらに、化合物 (B) は、その分子鎖中に、(A) で前述した有機基 (a) と同様の有機基 (b) を含んでもよい。

【0010】化合物 (B) の具体例としては、低分子化合物の場合、例えばドデカン二酸などのポリ脂肪酸やテレフタル酸などの芳香族ポリカルボン酸などが挙げられる。高分子化合物の場合、例えばアクリル酸共重合体；カルボキシル基を含むスチレン共重合体；カルボキシル基末端または側鎖のポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンなどが挙げられる。

【0011】本発明における m、n の値は、それぞれ 2 以上の整数で、m および n の少なくとも 1 つは 3 以上の整数である。

【0012】本発明における付加反応と開裂反応の可逆性をコントロールできる触媒 (C) としては、フェノール系化合物 (C1) とヒドロキシアミン系化合物 (C2) が挙げられる。

【0013】本発明におけるフェノール系化合物 (C1) としては、フェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール、プロモフェノール、フルオロフェノール、クロロフェノール、ヨードフェノール、アミノフェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール、トリアルキルフェノール、

4

テトラアルキルフェノール、ペンタアルキルフェノールなどの 1 価のフェノール類；カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロールなどの多価フェノール類；ナフトール等が挙げられ、これらのうち好ましいものはニトロフェノール、フェノール、クロロフェノールである。

【0014】また、ヒドロキシアミン系化合物 (C2) としては、モノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、トリアルカノールアミンのアルカノールアミン類などが挙げられ、これらのうち好ましいものはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミンである。

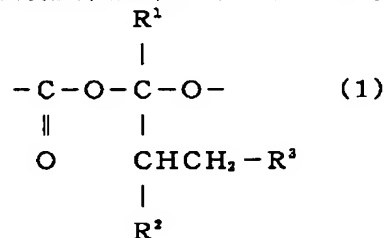
【0015】触媒の使用量は特に限定されないが、アルケニルエーテル基に対して通常、1~50 モル%、好ましくは 30~40 モル%である。

【0016】本発明の熱開裂性樹脂の製法としては、化合物 (A) と (B) と触媒 (C) を混合して加熱し、アルケニルエーテル基とカルボキシル基との付加反応を行う。(A) または (B) が固形の場合は、粉末の状態で混合して用いてもよいし、有機溶剤に溶解させて用いてもよい。

【0017】本発明の熱開裂性樹脂 (I) におけるアルケニルエーテル基とカルボキシル基との付加反応の温度は触媒 (C) の種類により異なるが、通常 100℃~140℃である。例えば、ニトロフェノールを触媒として用いた場合、100℃で 1 時間以内に付加反応が完結する。

【0018】本発明の熱可塑性樹脂 (I) における後述の一般式 (1) で表される化学結合の熱開裂反応の温度は触媒の種類により異なるが、通常 130℃~160℃である。例えば、ニトロフェノールを触媒として用いた場合、130℃で 1 時間以内に熱開裂反応が完結する。

【0019】本発明のうち第 2 の発明は、分子鎖中に下記的一般式 (1) で表される 2 価の化学結合を有する樹脂 (D) およびフェノール系化合物 (C1) もしくはヒドロキシアミン系化合物 (C2) の触媒からなることを特徴とする熱開裂性樹脂組成物 (II) である。



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基； R^2 、 R^3 は水素原子または炭素数 1~3 のアルキル基を表す。)

【0020】本発明の熱開裂性樹脂組成物 (II) のうちの化学結合を有する樹脂 (D) の種類は特に限定されないが、第 1 の発明の説明で述べた、分子内にアルケニルエーテル基を含有する化合物 (A) と分子内にカルボ

キシル基を含有する化合物 (B) との付加反応により得られる樹脂であり、化合物 (A) と (B) は低分子化合物でもよいし、高分子化合物またはプレポリマーでもよい。高分子化合物である (A) または (B) の種類は、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などを用いることができ、好ましくはアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂である。アルケニルエーテル基を樹脂の骨格に導入する方法としては、例えばアルケニルエーテル基を含有するアクリル系モノマーを共重合可能なビニル系モノマーと共重合させることにより、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が得られる。また、カルボキシ基を樹脂の骨格に導入する方法としては、アクリル酸モノマーを共重合可能なビニル系モノマーと共重合させることにより、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が得られるし、また、ポリカルボン酸過剰でポリエステル系樹脂やポリアミド系樹脂を得る方法、さらに、カルボキシ基を有するポリオールとポリイソシアネートからポリウレタン樹脂を得る方法などがある。

【0021】熱開裂反応として用いる触媒は、第1の発明で用いるものと同じフェノール系化合物 (C1) とヒドロキシアミン系化合物 (C2) を用いることができる。

【0022】本発明の熱開裂性樹脂 (I) の開裂反応の温度は触媒の種類により異なるが、通常 130℃～160℃である。例えば、ニトロフェノール触媒を用いた場合、130℃で1時間以内に開裂反応が完結する。

【0023】第1の発明の熱開裂性樹脂 (I) および第2の発明の熱開裂性樹脂 (II) は、フェノール系化合物 (C1)、ヒドロキシアミン系化合物 (C2) の触媒が存在しているため、前述の一般式 (1) で示された化学結合が加熱により開裂し、常温の架橋構造の高分子である時とは異なり、分子量が低くなり、樹脂の熔融粘度が著しく低くなるという特長がある。そのため、注型、押出成形、圧縮成形、トランスファ成形、射出成形、吸込成形などの成形加工の際の成形性に優れる。

【0024】なお、前述の一般式 (1) で表される化学結合は、他の触媒、例えば2-エチルヘキシリン酸を用いても開裂反応は起こるが、解離したプロペニルエーテル基が直ちに自己重合を起こしてしまうという欠点がある。それに対して、本発明で用いるフェノール系化合物 (C1)、ヒドロキシアミン系化合物 (C2) を触媒として用いた場合はそのような弊害はなく、安定した樹脂組成物として、可逆的に熔融時の低粘度化が実現できる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されない。以下において、「部」は重量部を表す。

【0026】＜樹脂の製造＞

実施例 1

まず、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル 100部、グリシジルプロペニル 100部、トリエチルアミン 10部、重合禁止剤としてフェノチアジン 5部を 100℃で 5時間反応させ、蒸留精製後、プロペニルエーテル基含有アクリレートモノマーを得た。次に、このプロペニルエーテル基含有アクリレートモノマー 52部とスチレンモノマー 48部を重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル (AIBN) 3部、ドデカンチオール 0.1部をキシレン 100部に溶解させ、100℃で 4時間重合反応させてプロペニルエーテル基含有スチレン系共重合体 (数平均分子量 5000、分子内のプロペニルエーテル基数 15) のキシレン溶液を得た。このプロペニルエーテル基含有スチレン系共重合体溶液にドデカン二酸 10部とニトロフェノール 4部を加え、100℃で付加反応させ、減圧乾燥後、本発明の熱開裂性樹脂を得た。

【0027】比較例 1

まず、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル 100部、ナトリウムメチラート 100部、重合禁止剤としてフェノチアジン 5部を 80℃で減圧下、脱メタノールを行った。それにエピクロルヒドリン 100部を加え、80℃で 4時間反応させた後、析出した塩を水洗により除去し、グリシジルエーテル基含有アクリレートモノマーを得た。次に、このグリシジルエーテル基含有アクリレートモノマー 40部とスチレンモノマー 60部を AIBN 3部、ドデカンチオール 0.1部をキシレン 100部に溶解させ、100℃で 4時間重合反応させてグリシジルエーテル基含有スチレン系共重合体 (数平均分子量 7000、分子内のプロペニルエーテル基数 15) のキシレン溶液を得た。このグリシジルエーテル基含有スチレン系共重合体 100部とドデカン二酸 10部を 150℃で反応させ、比較の熱硬化型樹脂を得た。

【0028】比較例 2

実施例 1 で、触媒としてニトロフェノールの代わりに 2-エチルヘキシリン酸 4部を用いる以外は同様にし、比較の樹脂を得た。なお、この樹脂を 100℃からさらに 140℃まで温度を上げて加熱したところ、プロペニルエーテル基がリン酸エステル系触媒のために自己重合して熱硬化性樹脂になり、加熱しても熱溶解しなかった。

【0029】＜樹脂の評価＞各樹脂をメルトフローレート (JISK 7210 による方法) およびロックウェル硬さ (JISK 7202 による方法) で評価した。なお、メルトフローレート (MFR) は、荷重 2.16 kgf/mm、温度 230℃で測定した。また、熱可塑性樹脂の標準としてポリプロピレン (グラントポリマー社

製、製品名 J 6 0 5) を用いた。評価結果を表 1 に示す。

【0030】

【表 1】

	MFR	硬さ
	g/10分	HRM
実施例 1	12.3	98
比較例 1	0	102
比較例 2	0	98
ポリプロピレン	9.0	76

【0031】本発明の熱開裂性樹脂は、代表的な熱可塑性樹脂であるポリプロピレン以上の MFR 値を示した。比較例 2 は、本発明とは異なる触媒を用いているため、

230℃においても流動性を示さなかった。また、本発明の熱開裂性樹脂は、硬さの点で比較例 1 のエポキシ系熱硬化性樹脂と同等の硬度を持つことが認められる。

【発明の効果】

【0032】本発明の熱開裂性樹脂は、架橋構造として可逆的付加開裂反応を起こす化学結合を分子内に導入し、熱開裂反応を可能とするが副反応として自己重合を起こさない特定の触媒を用いることにより、架橋型の樹脂の高物性と非架橋型の樹脂の優れた成形性を合わせ持つことが認められる。本発明の熱開裂性樹脂は熱熔融時の粘度が低いため、従来の熱可塑性樹脂と同等の成形性を有しながら、従来の熱可塑性樹脂では得られなかった高物性の成形品が得られることになる。また、従来の架橋型樹脂と異なり、熱開裂性を示すことからリサイクル性にも優れた樹脂である。本発明の樹脂組成物が好適である成形品の例としては、繊維、編物、不織布、網、ロープ、フィルム、シート、板、棒、各種容器、チューブ、各種部品、その他各種の成形品があげられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 0 8 G 65/48
69/48
77/38

識別記号

F I

C 0 8 G 65/48
69/48
77/38